

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-036433
 (43)Date of publication of application : 12.02.1993

(51)Int.Cl. H01M 8/12
 H01M 8/02

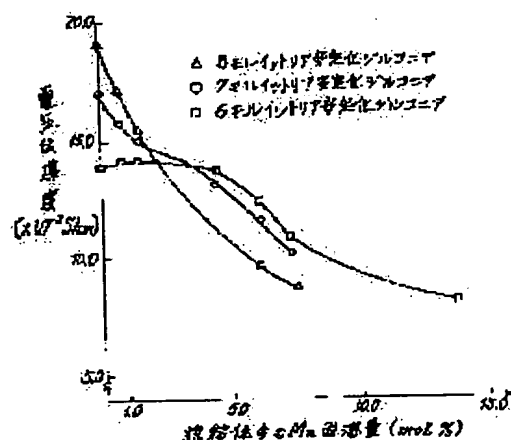
(21)Application number : 03-213233 (71)Applicant : NGK INSULATORS LTD
 (22)Date of filing : 31.07.1991 (72)Inventor : KAWASAKI SHINJI
 YAMAMURA YOSHIHIKO

(54) SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an airtight solid electrolytic film having a large area on the surface of an air electrode at high speed and low cost, prevent a reduction in electric conductivity in the solid electrolytic film, and improve the output of SOFC and the utilizing ratio of fuel gas.

CONSTITUTION: On the surface of an air electrode consisting of a perovskite composite oxide containing manganese, a zirconia solid electrolytic film containing a stabilizer is provided. The content of the stabilizer in the part making contact with the critical surface with a fuel electrode film of the solid electrolytic film is set larger by 0.5mol% or more than the content of the stabilizer in the part making contact with the critical surface with the electrode of the solid electrolytic film. By giving a difference in content of the stabilizer, the influence on electric conductivity by the diffusion of manganese from the air electrode side is canceled.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-36433

(43)公開日 平成5年(1993)2月12日

(51)Int.Cl.⁵H 0 1 M 8/12
8/02

識別記号

庁内整理番号

9062-4K

E 9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9(全7頁)

(21)出願番号

特願平3-213233

(22)出願日

平成3年(1991)7月31日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市瑞穂区竹田町2丁目15番地

(72)発明者 山村 嘉彦

愛知県名古屋市南区笠寺町市場26

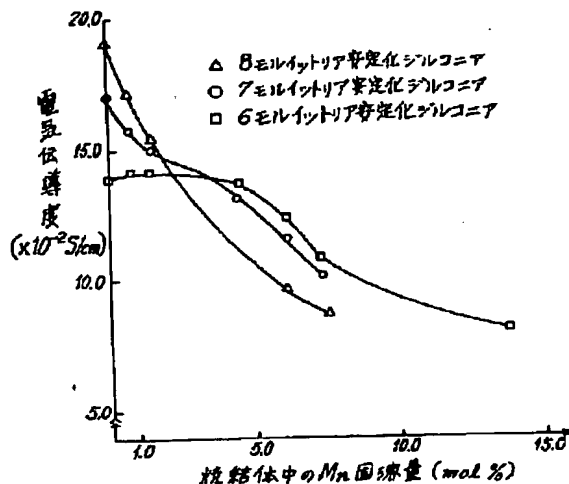
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 空気電極の表面に高速、低コストで大面積の気密な固体電解質膜を形成できるようにし、かつ固体電解質膜における電気伝導度の低下も防止してSOFCの出力、燃料ガス利用率を向上させることである。

【構成】 マンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物からなる空気電極の表面に、安定化剤を含むジルコニア固体電解質膜を設ける。固体電解質膜のうち燃料電極膜との界面に接する部分における安定化剤の含有量を、固体電解質膜のうち空気電極との界面に接する部分における安定化剤の含有量よりも0.5mol%以上大きくする。安定化剤の含有量に濃淡を設けることによって、空気電極側からのマンガンの拡散による電気伝導度への影響を相殺する。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 安定化剤を含有するジルコニアセラミックスからなる固体電解質膜、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物からなり、前記固体電解質膜の一方の表面側に設けられた空気電極及び前記固体電解質膜の他方の表面に設けられた燃料電極膜を有する固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質膜のうち前記燃料電極膜との界面に接する部分における前記安定化剤の含有量が、前記固体電解質膜のうち前記空気電極との界面に接する部分における前記安定化剤の含有量よりも0.5mol%以上大きいことを特徴とする、固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記固体電解質膜のうち前記空気電極との界面に接する部分から前記燃料電極膜との界面に接する部分へと向って前記安定化剤の含有量が傾斜的に増大している、請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 安定化剤とジルコニアとを含有する溶射用原料であって安定化剤の含有量が異なる二種類以上の溶射用原料を準備し、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物からなる空気電極の表面に溶射用原料を溶射して溶射膜を形成し、次いでこの溶射膜上に他の溶射用原料を溶射して多重溶射膜を形成し、この際多重溶射膜の最表面側に溶射された溶射用原料と前記空気電極の表面に溶射された溶射用原料との安定化剤の含有量の差が0.5mol%以上となるように構成し、次いで前記多重溶射膜を熱処理して固体電解質膜を得ることを特徴とする、固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項4】 前記空気電極の表面に安定化剤の含有量が最も小さい溶射用原料を溶射した後、安定化剤の含有量が前記空気電極から離れるのに従って大きくなるように他の溶射用原料を溶射して前記多重溶射層を形成する、請求項3記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項5】 安定化剤とジルコニアとを含有するスラリーであって安定化剤の含有量が異なる二種類以上のスラリーを準備し、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物からなる空気電極の表面にスラリーを塗布し、次いでこの塗布層上に他のスラリーを塗布して多重塗布層を形成し、この際多重塗布層の最表面側に塗布されたスラリーと前記空気電極の表面に塗布されたスラリーとの安定化剤の含有量の差が0.5mol%以上となるように構成し、次いで前記多重塗布層を焼成して固体電解質膜を得ることを特徴とする、固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項6】 前記空気電極の表面に、安定化剤の含有量が最も小さいスラリーを塗布した後、安定化剤の含有量が前記空気電極から離れるのに従って大きくなるように他のスラリーを塗布して前記多重塗布層を形成する、請求項5記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項7】 安定化剤とジルコニアとを含有する成形板であって、安定化剤の含有量が異なる二種類以上の成

2

形板を準備し、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物を含む空気電極成形体の表面に前記成形板を順次積層して互いに接合し、この際最表面側に接合された成形板と前記空気電極成形体の表面に接合された成形板との安定化剤の含有量の差が0.5mol%以上となるように構成し、次いでこれらの積層された空気電極成形体及び成形板を焼成して空気電極と固体電解質膜とを得ることを特徴とする、固体電解質型燃料電池の製造方法。

10 【請求項8】 前記空気電極成形体の表面に前記成形板を順次積層して互いに接合するのに際し、前記空気電極成形体の表面に安定化剤の含有量が最も小さい成形板が接合され、前記空気電極成形体から離れるのに従って安定化剤の含有量が大きくなるように他の成形板を配列する、請求項7記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

20 【請求項9】 安定化剤とジルコニアを含有する原料粉末であって、安定化剤の含有量が異なる二種類以上の原料粉末を準備し、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物を含む空気電極成形体の表面に前記原料粉末からなる成形層を順次積層すると共に互いに接合し、この際最表面側に設けられた成形層と前記空気電極成形体の表面に設けられた成形層との安定化剤の含有量の差が0.5mol%以上となるように構成し、次いでこれらの積層された空気電極成形体及び成形層を焼成して空気電極と固体電解質膜とを得ることを特徴とする、固体電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、燃料電池が発電装置として注目されている。これは、燃料が有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる装置で、カルノーサイクルの制約を受けないため、本質的に高いエネルギー変換効率を有し、燃料の多様化が可能で（ナフサ、天然ガス、メタノール、石炭改質ガス、重油等）、低公害で、しかも発電効率が設備規模によって影響されず、極めて有望な技術である。

40 【0003】特に、固体電解質型燃料電池（SOFC）は、1000℃の高温で作動するため電極反応が極めて活発で、高価な白金などの貴金属触媒を全く必要とせず、分極が小さく、出力電圧も比較的高いため、エネルギー変換効率が他の燃料電池にくらべて著しく高い。更に、構造材は全て固体から構成されるため、安定且つ長寿命である。

【0004】こうしたSOFCにおいては、薄く、気密質の固体電解質膜を、できる限り高速で、かつ低コストで形成する製造技術が必要である。

50 【0005】化学蒸着法（CVD）や電気化学的蒸着法（EVD）等のいわゆる気相法によると、装置が大型化

し、処理面積、処理速度が小さすぎる。また、塩化ジルコニウム等をヘリウムガスと混合して使用したり、水蒸気を酸素と混合して使用したりするので、ランニングコストが高む。

【0006】プラズマ溶射によって固体電解質膜を形成すれば、成膜速度を大きくでき、装置等の取り扱いも簡単であり、かつ薄膜を比較的緻密に成膜できる。このため、プラズマ溶射法は従来から使用されている(サンシャイン1981, Vol.2, No.1: エネルギー総合工学13-2, 1990)。

【0007】また、酸化セリウムまたは酸化ジルコニウムにアルカリ土類金属または希土類元素等の金属酸化物を固溶させた溶射原料を、粒度調整後にプラズマ溶射し、固体電解質膜を形成することが公知である(特開昭61-198569号公報、同61-198570号公報)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】一方、プラズマ溶射により形成した固体電解質膜の気孔率は一般に5%を超え、10%にも及びSOFC用の固体電解質膜としては緻密性が不十分であり、プラズマ溶射の段階でこの膜内にクラックや層状をなした欠陥が発生する。このため、SOFCの動作時に、固体電解質膜を水素、一酸化炭素等が透過する燃料漏れが発生し、SOFC単セル当りの起電力が通常よりも小さくなり、出力が低下し、燃料の電力への変換率が悪くなった。

【0009】この際、固体電解質膜の膜厚を大きくして燃料漏れに対処することも考えられるが、この場合は、バルク中のイオン伝導に対する抵抗が大きくなる。

【0010】この問題を解決するため、本出願人は、特願平2-232351号明細書(平成2年9月4日出願、本出願時未公開)において、溶射固体電解質膜を一旦形成した後、この溶射膜を1300~1700°Cの温度で熱処理して溶射膜を気密にする方法を提案した。即ち、この時点で、溶射固体電解質膜を別途熱処理することによって、プラズマ溶射膜特有の微小クラック、欠陥や層状欠陥をなくし、または少なくともできることが判明した。

【0011】しかし、更に検討を進める過程で、従来存在しなかった問題が新たに発生した。即ち、現在最も開発が進んでいる有底円筒型のSOFC素子においては、最近、ストロンチア等をドーピングしたランタンマンガネートによって有底円筒形状の構造体を作製する。この構造体は、空気電極(カソード)をも兼ねるものである。こうした構造体の表面に、例えば8~10mol イットリア安定化ジルコニアの膜を形成する。

【0012】この場合、溶射膜の気密性を一層高めるためには、1300°C以上、更には1500°C程度以上のかかりの高温での熱処理が必要である。しかし、こうした高温で積層体を熱処理すると、ジルコニア固体電解質膜のイオン伝導度が低下し、特に固体電解質膜と空気電極との界面近傍で固体電解質のイオン伝導度が低下することが新

たに判明した。

【0013】本発明の課題は、空気電極の表面に高速、低コストで大面積の気密な固体電解質膜を形成できるようにし、なおかつSOFCの内部抵抗を小さいままで保持し、SOFCの出力、燃料ガス利用率を向上させると共に固体電解質膜における電気伝導度も高くすることである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、安定化剤を含有するジルコニアセラミックスからなる固体電解質膜、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物からなり、前記固体電解質膜の一方の表面側に設けられた空気電極及び前記固体電解質膜の他方の表面に設けられた燃料電極膜を有する固体電解質型燃料電池において、前記固体電解質膜のうち前記燃料電極膜との界面に接する部分における前記安定化剤の含有量が、前記固体電解質膜のうち前記空気電極との界面に接する部分における前記安定化剤の含有量よりも0.5mol%以上大きいことを特徴とする固体電解質型燃料電池に係るものである。

【0015】また、本発明は、安定化剤とジルコニアとを含有する溶射用原料であって安定化剤の含有量が異なる二種類以上の溶射用原料を準備し、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物からなる空気電極の表面に溶射用原料を溶射して溶射膜を形成し、次いでこの溶射膜上に他の溶射用原料を溶射して多重溶射膜を形成し、この際多重溶射膜の最表面側に溶射された溶射用原料と前記空気電極の表面に溶射された溶射用原料との安定化剤の含有量の差が0.5mol%以上となるように構成し、次いで前記多重溶射膜を熱処理して固体電解質膜を得ることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法に係るものである。

【0016】更に、本発明は、安定化剤とジルコニアとを含有するスラリーであって安定化剤の含有量が異なる二種類以上のスラリーを準備し、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物からなる空気電極の表面にスラリーを塗布し、次いでこの塗布層上に他のスラリーを塗布して多重塗布層を形成し、この際多重塗布層の最表面側に塗布されたスラリーと前記空気電極の表面に塗布されたスラリーとの安定化剤の含有量の差が0.5mol%以上となるように構成し、次いで前記多重塗布層を焼成して固体電解質膜を得ることを特徴とする、固体電解質型燃料電池の製造方法に係るものである。

【0017】更に、本発明は、安定化剤とジルコニアとを含有する成形板であって、安定化剤の含有量が異なる二種類以上の成形板を準備し、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物を含む空気電極成形体の表面に前記成形板を順次積層して互いに接合し、この際最表面側に接合された成形板と前記空気電極成形体の表面に接合された成形板との安定化剤の含有量の差が0.5mol%以上となるように構成し、次いでこれらの積層され

た空気電極成形体及び成形板を焼成して空気電極と固体電解質膜とを得ることを特徴とする、固体電解質型燃料電池の製造方法に係るものである。

【0018】更に、本発明は、安定化剤とジルコニアを含有する原料粉末であって、安定化剤の含有量が異なる二種類以上の原料粉末を準備し、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物を含む空気電極成形体の表面に前記原料粉末からなる成形層を順次積層すると共に互いに接合し、この際最表面側に設けられた成形層と前記空気電極成形体の表面に設けられた成形層との安定化剤の含有量の差が0.5mol%以上となるように構成し、次いでこれらの積層された空気電極成形体及び成形層を焼成して空気電極と固体電解質膜とを得ることを特徴とする、固体電解質型燃料電池の製造方法に係るものである。

【0019】

【作用】本発明者は、前記したような、例えば8モルイットリア安定化ジルコニアにおけるイオン伝導度の低下が生ずる原因について研究した結果、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 等のマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物からなる空気電極から固体電解質膜へと熱処理時にマンガンが拡散していることを突き止めた。即ち、この拡散マンガ

ンが固体電解質膜中へと傾斜的に固溶すると、この固溶部分では微視的にみてジルコニアの組成が変化し、ジルコニアのイオン伝導度が急激に低下していた。

【0020】本発明者は、こうした事実に基づき、固体電解質膜の内部において安定化剤の含有量を傾斜的に変化させることで、イオン伝導度の低下の問題を解決した。即ち、固体電解質膜のうち燃料電極膜との界面に接する部分における安定化剤の含有量を、空気電極との界面に接する部分における安定化剤の含有量よりも0.5mol%以上大きくした。これにより、固体電解質膜を熱処理した際に、空気電極の方からマンガンが拡散してきても、空気電極との界面近傍における固体電解質膜のイオン伝導度はあまり低下しない。この一方、燃料電極膜との界面近傍ではマンガンの固溶量が少ないので、安定化剤の含有量を多くして固体電解質膜のイオン伝導度を高くすることができる。

【0021】この点を、具体例に基いて説明する。本発明者は、8モルイットリア安定化ジルコニア、7モルイットリア安定化ジルコニア、6モルイットリア安定化ジルコニアについて、焼結前の成形体中にマンガンを含有させ、マンガンの添加による電気伝導度への影響について測定した。その結果を図1に示す。図1から解るように、マンガンを全く添加しない状態では、8モルイットリア安定化ジルコニア(8YSZ)の電気伝導度が最も高い。しかし、マンガンを固溶させると、8モルイットリア安定化ジルコニアの電気伝導度が最も急速に低下した。これが、前記した固体電解質膜における電気伝導度低下の原因であった。

【0022】これに対し、7モルイットリア安定化ジルコニアについては、マンガンを添加しない状態での電気伝導度は8YSZに比べて少し落ちる。しかし、マンガンを添加しても、電気伝導度の低下が比較的少ない。更に、6モルイットリア安定化ジルコニアにおいては、マンガンを添加しない状態での電気伝導度は最も低い。その代り、マンガンを添加しても電気伝導度に対する影響が小さい。特に、マンガン含有量が5mol%付近までは電気伝導度がほぼ一定であることが、注目に値する。

【0023】ここで本発明に従い、固体電解質膜のうち、空気電極との界面に接する部分を6モルイットリア安定化ジルコニアによって形成すると、この界面近傍にマンガ

ンが拡散してきても電気伝導度はあまり変化しない。一方、固体電解質膜のうち、燃料電極膜との界面に接する部分を8モルイットリア安定化ジルコニアによって形成しても、燃料電極との界面近傍まで拡散するマンガンの量は少ないので、電気伝導度はほとんど低下しない。こうした機構により、固体電解質膜全体として、マンガンの拡散による電気伝導度の低下を最小限に抑え、電気伝導度を最大化することができるのである。

【0024】固体電解質膜のうち燃料電極膜との界面付近における安定化剤の含有量と、空気電極との界面に接する部分における安定化剤の含有量との差は、0.5mol%以上とする必要がある。そうでなければ、マンガンの拡散によるジルコニアセラミックスの電気伝導度の変化の特性が、燃料電極膜との界面付近と空気電極との界面付近とであまり変わらないので、本発明による効果が乏しい。上記安定化剤としては、イットリウム、イッテルビウム、カルシウム、マグネシウム、スカンジウムが好ましく、特にイットリウムが好ましい。

【0025】少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物としては、下記の組成のものが好ましい。 AMnO_3

(Aは、ランタン等を示すが、アルカリ土類金属元素によって一部置換されていてよい。)上記において、「空気電極」とは、ここでは、厚さ0.5mm以上の自立構造体である空気電極と、別個の多孔質セラミックス基体の表面に形成された空気電極膜との双方を含む。

【0026】本発明のSOFCを製造するには、幾つかの方法がある。溶射法、スラリー塗布法、板状成形体(成形板)を接合する方法などである。これらのうち、まず、実用的にみて最も優れている、溶射法を用いた製造プロセスについて更に述べる。

【0027】溶射用原料としては、ジルコニアと安定化剤との混合物又は固溶物を用いる。即ち、ジルコニア粉末と安定化剤の粉末との混合粉末を用いるか、又は安定化剤の固溶したジルコニア粉末を用いる。そして、安定化剤の含有量の異なる二種類以上の溶射用原料を空気電極の表面に順次溶射し、多重溶射膜を形成する。そして、多重溶射膜を熱処理して、気密質の固体電解質膜を

得る。

【0028】従って、従来の緻密薄膜固体電解質の製造法であるEVDと比較して技術的に簡単であり、装置も通常の溶射装置と熱処理用の電気炉等があれば成膜可能であり、低コストである。またEVDでは、現在の比較的小型の円筒状固体電解質型燃料電池の製造は可能であるが、平板型の固体電解質型燃料電池の場合、製造が困難である。その点溶射固体電解質膜は平板型にも円筒型にも適用可能である。また大型化を考えたとき円筒の長尺化や、平板の大面积化にも製造上の対応が容易である。

【0029】しかも、本発明では、多重溶射膜を熱処理して気密質にする。即ち、この熱処理を行わない従来の溶射固体電解質膜の微構造は、プラズマ溶射膜特有の微小クラックや欠陥を有しており、また層状欠陥を何層も有している。これらが、電気伝導度の低下や気体漏れの原因であった。これに対し、上記の熱処理を施した後は、従来のプラズマ溶射膜特有の微小クラック、欠陥がなく、層状の欠陥が少なく、クラックの裂け目の鋭角的な面や角へと原料が移動して閉気孔が比較的球形又は球形に近い形状となり、粉末を加圧成形して焼結した固体電解質の微構造に近いものとなり、組成的にも均質となる。この結果、電気伝導度は焼結体のそれと比較して同等となり、気体の漏れも防止できる。

【0030】この多重溶射膜の熱処理を行う段階で、空気電極の方からマンガンが拡散し、ジルコニアセラミックス中に固溶する。既述したように、本発明は、このマンガンの拡散、固溶による固体電解質膜の電気伝導度の低下を防止するものである。上記の熱処理の温度は、1300℃～1500℃とするのが好ましい。

【0031】他の方法では、安定化剤とジルコニアとを含有し、安定化剤の含有量が異なる二種類以上のスラリーを準備し、空気電極上にスラリーを順次塗布して多重塗布層を形成する。このスラリー中には、安定化剤が固溶したジルコニア粉末を分散させるか、または安定化剤の粉末とジルコニア粉末との混合粉末を分散させる。スラリーの塗布方法としては、スクリーン印刷やスラリーディッピングが好ましい。空気電極上にこうして多重塗布層を形成し、これを焼成して気密質の固体電解質膜を得る。この焼成温度は、1200～1600℃とするのが好ましい。

【0032】他の方法では、安定化剤とジルコニアとを含有し、かつ安定化剤の含有量が異なる二種類以上の成形板を準備し、空気電極成形体の表面に成形板を順次積層して互いに接合し、これらの積層された成形板を焼成し、固体電解質膜を得る。この成形方法としては、ドクターブレード法、加圧成形法が好ましい。また、成形板を積層した後、互いに接合して一体化する方法としては、加圧接合法が好ましい。また、成形板を積層した後、成形板を加熱して若干軟化させ、接着し易くしてから、加圧接合することでもできる。

【0033】他の方法では、安定化剤とジルコニアとを含有する原料粉末であって、安定化剤の含有量が異なる二種類以上の原料粉末を準備する。また、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物を含む空気電極成形体の表面に、まず原料粉末のうち一種類を敷きつめて粉末層を形成し、これを成形して板状の成形層を形成する。こうした工程を繰り返し実施し、各原料粉末からなる成形層を積層すると共に互いに接合する。この際、空気電極成形体の表面又は成形層の表面に原料粉末のうち一種類を敷きつめて粉末層を形成した後、加圧により成形層を形成すると共に、成形層をその下側の空気電極成形体又は他の成形層に加圧接合させることが好ましい。そして、こうした積層体を焼成すると、空気電極成形体は空気電極となり、二層以上の成形層は固体電解質膜となる。

【0034】

【実施例】次に、本発明を適用できるSOFCについて例示する。図2は、こうしたSOFCの一例を示す概略断面図である。酸化ガス室20と排ガス室7とが上部プレート5によって区分され、排ガス室7と電池反応室8とがプレート6によって区分され、電池反応室8と燃料ガス室10とが底部プレート9によって区分されている。酸化ガス供給管4が上部プレートによって保持、固定されている。プレート6には円形貫通孔6aが形成され、この円形貫通孔6aがSOFC素子19の上端部を緩く押えている。

【0035】底部プレート9には、所定の大きさ、個数の燃料ガス供給口9aが形成されている。SOFC素子19の内側部分は、有底円筒状の空気電極管1である。この空気電極管1は、電池反応室8内を上下方向に延びる円筒状部1cと、略半球状の有底部1bとからなる。空気電極管1の内側空間1aに、酸化ガス供給管4が挿入され、その先端にある酸化ガス供給口4aが有底部1bと対向している。

【0036】空気電極管1の外周面にジルコニア固体電解質膜2が形成され、その外周面に燃料電極膜3が形成されている。このSOFC素子19の発電部分は電池発電室8内にあり、上端部が排ガス室7へと向って開口する。

【0037】この状態で、矢印Aのように、空気等の酸化ガスを酸化ガス室20より酸化ガス供給管4へと供給すると、酸化ガス供給口4aより排出された酸化ガスが有底部で矢印Bのように反転し、筒内空間1a内を流れ、矢印Cのように排ガス室7内に流出する。一方、底部プレート9の燃料流入孔9aを通してH₂やCH₄等の燃料ガスを矢印Dのように供給し、SOFC素子19の外周面に沿って流す。これにより、固体電解質膜2を通して酸素イオンの流れが生じ、酸素イオンが燃料電極膜3で燃料と反応する。この結果、空気電極管1と燃料電極膜3との間に電流が流れる。こうしたSOFCは1000℃程度の高温度で利用されるため、シール部なしで構成できる図2に示す形態が好ましい態様といえる。

【0038】図2に示す例では、空気電極管1は、自己

支持型の構造体であり、少なくともマンガンを含むペロブスカイト系複合酸化物からなる。固体電解質膜2は、本発明に従って形成する。また、他に両端が開口した（即ち、有底部が存在しない）円筒状SOFC素子や、平板状SOFC素子に対しても、本例と同様に本発明を適用することができる。更に、図2において、有底円筒状の多孔質支持管をカルシア、イットリア安定化ジルコニア等によって形成し、この多孔質支持管の表面に空気電極膜を設けることも考えられる。

【0039】（実験1） $(\text{La}_{0.8}, \text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ からなる空気電極を準備した。即ち、まず出発原料として La_2O_3 、 SrCO_3 、 Mn_2O_3 を準備した。このうち La_2O_3 粉末については、予め大気中で 900°C にて3時間焙焼した。そして、 $\text{La}:\text{Sr}:\text{Mn}=4:1:5$ のモル比となるように、上記原料を秤量した。次いで、この粉末をボットミルにて湿式混合し、金型プレス法にて $1\text{ tf}/\text{cm}^2$ の圧力で成形し、成形品を大気中 1450°C にて15時間熱処理した。こうして、上記の組成を有するペロブスカイト型複合酸化物を合成した。この工程で作製した原料を、発光分光法及びX線回折法を用いて分析した。

【0040】次に、原料粉末に対し、バインダーとしてポリビニルアルコール、増孔剤としてセルロースを加え、金型プレス法にて $500\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で成形し、大気中 1570°C にて8時間焼成した。こうして得た焼結体の開気孔率を、アルキメデス法にて測定したところ、開気孔率が29%であった。この焼結体から、縦50mm、横50mm、厚さ1mmの空気電極板を切り出した。この表面に Mn_2O_3 ベーストを $1.8\text{ mg}/\text{cm}^2$ 塗布し、 1300°C で3時間焼き付けた。この空気電極板を、プラズマ溶射用基体とした。

【0041】また、プラズマ溶射用原料としては、6モルイットリア安定化ジルコニア（6YSZ）、7モルイットリア安定化ジルコニア（7YSZ）、8モルイットリア安定化ジルコニア（8YSZ）の各固溶体粉末を用いた。そして、空気電極板の Mn_2O_3 層の表面に、まず6モルイットリア安定化ジルコニアを $110\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに溶射し、その表面に7モルイットリア安定化ジルコニアを $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに溶射し、最後に8モルイットリア安定化ジルコニアを $80\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに溶射した。次に、この空気電極板と多重溶射膜とからなる積層体を空气中、 1400°C で3時間熱処理し、気密質の固体電解質膜を得た。この固体電解質膜の二つの界面部分についてEPMAでイットリア含有量を測定したところ、2モルの差があった。

【0042】次いで、この積層体から直径16mmの円板を切り出し、固体電解質膜の表面にニッケル-ジルコニアペーストを、直径6mm、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ にスクリーン印刷し、 1350°C で1時間焼き付けて燃料電極を形成した。これを出力測定用サンプルとした。また、上記の円板の固体電解質膜の表面にプラチナペーストを直径6mm、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ にスクリーン印刷し、電圧端子、電流リード部を取り付けた後、同じく 1000°C で1時間焼き付け、電気抵

抗測定用サンプルとした。複素インピーダンス法を用い、大気中 1000°C で電気抵抗を測定したところ、 $0.502\text{ }\Omega$ であった。また、ガス利用率1%未満、大気中 1000°C で単電池出力を測定したところ、開回路電圧 1.08 V 、最高出力密度 $0.64\text{ W}/\text{cm}^2$ であった。

【0043】（実験2）実験1において、プラズマ溶射用基体の Mn_2O_3 層の表面に、まず6モルイットリア安定化ジルコニアを $125\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに溶射し、次いで8モルイットリア安定化ジルコニアを $85\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに溶射した。この後は、実験1に記載した方法と全く同様の方法で、サンプルの電気抵抗及び単電池出力を測定した。その結果、電気抵抗は $0.516\text{ }\Omega$ 、開回路電圧 1.08 V 、最高出力密度 $0.63\text{ W}/\text{cm}^2$ であった。また、固体電解質膜の二つの界面部分のイットリア含有量をEPMAで測定したところ、2モルの差があった。

【0044】（実験3）実験1において、プラズマ溶射用基体の Mn_2O_3 層の表面に、まず7.5モルイットリア安定化ジルコニアを $125\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに溶射し、次いで8モルイットリア安定化ジルコニアを $85\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに溶射した。この後は、実験1に記載した方法と全く同様の方法で、サンプルの電気抵抗及び単電池出力を測定した。その結果、電気抵抗は $0.548\text{ }\Omega$ 、開回路電圧 1.08 V 、最高出力密度 $0.59\text{ W}/\text{cm}^2$ であった。また、固体電解質膜の二つの界面部分のイットリア含有量をEPMAで測定したところ、0.5モルの差があった。

【0045】（実験4）対照例として、通常電気伝導度が最も高い8モルイットリア安定化ジルコニアのみを用いた例を示す。実験1において、プラズマ溶射用基体の Mn_2O_3 層の表面に8モルイットリア安定化ジルコニアを $210\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに溶射し、この後は、実験1に記載した方法と全く同様の方法で、サンプルの電気抵抗及び単電池出力を測定した。その結果、電気抵抗は $0.581\text{ }\Omega$ 、開回路電圧 1.08 V 、最高出力密度 $0.54\text{ W}/\text{cm}^2$ であった。

【0046】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、溶射法や湿式法によって空気電極の表面に高速、低コストで大面積の気密な固体電解質膜を形成できる。しかも、固体電解質膜における電気伝導度も向上させ、SOFCの出力、燃料利用率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】安定化ジルコニアセラミックス中のマンガン固溶量と電気伝導度との関係を示すグラフである。

【図2】有底円筒状のSOFC素子を用いた発電装置の一例を示す要部断面図である。

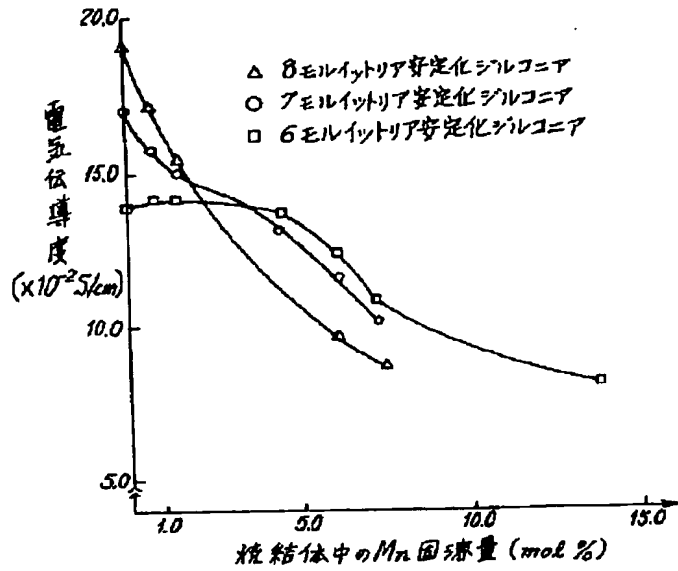
【符号の説明】

- 1 有底円筒状の空気電極管
- 1b 有底部
- 1c 円筒状部
- 2 固体電解質膜
- 3 燃料電極膜

4 酸化ガス供給管

* * 19 SOFC素子

【図1】



【図2】

